

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-338648  
(43)Date of publication of application : 08.12.2000

---

(51)Int.CI. G03F 1/08  
G03C 8/06

---

(21)Application number : 11-148982 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
(22)Date of filing : 28.05.1999 (72)Inventor : NAKAGAWA KUNIHIRO  
HIGASHIYAMA MASATO  
KAWAI NOBUYUKI  
NEKO TOSHIHIKO

---

## (54) MASK MATERIAL FOR EXPOSURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a mask material for exposure giving a mask for exposure capable of satisfactorily reproducing a fine image by an easy method on a glass substrate.

**SOLUTION:** The mask material for the exposure of silver halide has a physical developing nucleus layer between a glass substrate and a silver halide emulsion layer and forms a metal silver image on the glass substrate by physical development. The mask material also has a hydrophilic colloidal layer on the counter side of the silver halide emulsion layer with respect to the glass substrate, the light absorbance of the hydrophilic colloidal layer at the maximum wavelength of (the emission intensity of a light source for exposure) × (the spectral sensitivity of the silver halide emulsion) is ≥0.30 and the light absorbance of a dye and/or a pigment in the silver halide emulsion layer is 0.01–0.30.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Have a physical development nuclear lamina between a glass base material and a silver halide emulsion layer, and a metal silver image with a thickness of 1 micron or less is formed on a glass base material by the physical development. In the mask ingredient for silver halide photosensitivity exposure whose highest optical density of this metal silver image is 1.0 or more It has a hydrophilic colloid layer in the opposite side of this silver halide emulsion layer to a glass base material. The mask ingredient for exposure which this hydrophilic colloid layer contains a color and/or a pigment, and is characterized by the absorbance of this hydrophilic colloid layer in the maximum wavelength of x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) being 0.30 or more.

[Claim 2] The mask ingredient for exposure according to claim 1 with which a silver halide emulsion layer contains a color and/or a pigment, and the absorbance of this color in the maximum wavelength of x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) and/or a pigment is characterized by or more 0.01 being 0.30 or less.

[Claim 3] The mask ingredient for exposure according to claim 1 or 2 characterized by containing the layer constituted with a metallic oxide between a glass base material and a physical development nuclear lamina.

[Claim 4] Claim 1 which spectral sensitization of the silver halide emulsion layer is carried out, and is characterized by exposing a beam diameter by laser or the light emitting diode light source 30 microns or less, and forming an image, or the mask ingredient for exposure given in 2 or 3.

[Claim 5] The mask ingredient for exposure according to claim 4 characterized by preparing a silver halide emulsion under existence of a water-soluble iridium salt.

[Claim 6] The mask ingredient for exposure according to claim 4 or 5 characterized by

**preparing a silver halide emulsion under existence of a water-soluble rhodium salt.**

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the mask ingredient for exposure for forming a circuit pattern.

[0002]

[Description of the Prior Art] Tanabe \*\*\*\* Yoichi Takehana and law -- according to Kogyo Chosakai Publishing (1996) written by former Morihisa "the talk of a photo-mask technique", the mask for exposure is manufactured by painting metal thin films (hard surface mask blank), such as a silver halide photographic emulsion (emulsion mask) and chromium, on transparence substrates, such as a film and glass. With the formation of small size of a printed circuit board in recent years, and minute-izing, the mask for exposure is asked for the dimensional accuracy more than the former, and a commercial scene is shifting a base material from a film to glass gradually.

[0003] among these -- if an emulsion mask carries out an optical exposure at a silver halide photograph sensitization layer -- the silver halide of the sensitization section -- a development -- melanism -- an image is formed. the inside of the comparatively thick film of [ although high-sensitivity-izing corresponding to the laser light source with the emulsion mask using a silver salt photographic method is easy and a system is simple ] 2 microns - 6 microns -- melanism -- since silver is distributed, however it may perform high contrast photographic processing, since image quality will deteriorate with the thickness of an image, it is not suitable for an image 10 microns or less.

[0004] On the other hand, the light-shielding film of a hard surface mask blank is a metal thin film, and the mainstream is the chromium film with a thickness of about 0.1 microns. It has come [ therefore, / although excelled also in the repeatability of an about 1-micron detailed image / processes, such as etching processing, are complicated and ] to obtain the mask for exposure by the hard surface mask blank simple. It is not suitable

for the sharpness and the stability of resist film formation / drawing process by the photopolymer of high sensitivity being still inadequate moreover, and drawing a directly detailed image by the laser light source etc. And chromium has a problem on an environment and conversion to other approaches is pressed for it in recent years.

[0005] We proposed obtaining the light-shielding film for circuit pattern formation which already forms a direct silver image on a transparency substrate in a Japanese Patent Application No. No. 170418 [ ten to ] specification. Since the obtained mask for exposure does not contain gelatin according to this, even if it carries out continuous duty as a mask for exposure, discoloration and carrying out conversion turn up like an emulsion mask at heat or ultraviolet rays, a metal silver image with a thickness of 1 micron or less can be formed on a glass base material, and moreover, since 1.0 or more metal silver images are obtained, the highest optical density can also reproduce a detailed image to Sharp. However, in this system, there was a problem that the width of face of the thin line reproduced by the amount of images which exists in a perimeter differed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is to offer the mask ingredient for exposure which gives the mask for exposure which can reproduce a detailed image good by the very simple approach on a glass base material.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons have a physical development nuclear lamina between a glass base material and a silver halide emulsion layer, as a result of inquiring. In the mask ingredient for silver halide photosensitivity exposure whose highest optical density of this metal silver image a metal silver image with a thickness of 1 micron or less is formed on a glass base material by the physical development, and is 1.0 or more It has a hydrophilic colloid layer in the opposite side of this silver halide emulsion layer to a glass base material. This hydrophilic colloid layer contained the color and/or the pigment, and the above-mentioned problem was solved by making the absorbance of this hydrophilic colloid layer in the maximum wavelength of x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) or more into 0.30. Preferably, this silver halide emulsion layer contained the color and/or the pigment, and the above-mentioned problem was solved by making the absorbance of this color in the maximum wavelength of x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion), and/or a pigment or less [ 0.01 or more ] into 0.30. The above-mentioned problem was solved by containing still more preferably the layer constituted with a

metallic oxide between a glass base material and a physical development nuclear lamina. The above-mentioned problem was solved by carrying out spectral sensitization of the silver halide emulsion layer, and exposing a beam diameter still more preferably, by laser or the light emitting diode light source 30 microns or less, and forming an image. The above-mentioned problem was solved still more preferably by preparing a silver halide emulsion under existence of a water-soluble iridium salt or/and a water-soluble rhodium salt.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail. This invention makes a silver film form on a glass base material first by the principle of silver complex salt diffusion transfer process (the DTR method is called henceforth). An unexposed silver halide dissolves and it is changed into a fusibility silver complex compound, and this diffuses the inside of a silver halide emulsion layer, is developed in a physical development nucleus's existence location, and forms a silver film as indicated as the DTR method by a U.S. Pat. No. 2352014 specification or "Photographic Silver Halide Diffusion Processes", Andre Rott, Edith Weyde work, and The Focal Press (1972). On the other hand, the latent-image nucleus forms the silver halide of the exposure section, and the chemical development is carried out by optical exposure in this emulsion layer. If warm water etc. washes after developing this, the silver halide photograph sensitization layer which contains water-soluble gelatin as a main binder is removed, and only the silver film formed on the physical development nucleus in the unexposed section will remain on a glass base material, and it will form an image. This does not contain water-soluble gelatin, but a metal silver thin film with a thickness of 1 micron or less can be obtained, and moreover, since 1.0 or more metal silver images are obtained, the highest optical density can also reproduce a detailed image. This invention persons found out that it was not based on the amount of images which exists in a perimeter by this invention further, but it was stabilized, and width of face of a thin line could be \*\*\*\*\*\*(ed) good.

[0009] The technique which applies a silver halide emulsion and forms the thin mask layer which consists of a metal or a metallic oxide on both sides of a thin direct or under-coating layer in a glass base material and on a glass base material JP,52-30848,B -- said -- No. 30849 [ Showa 52 to ] -- said -- No. 2727 [ Showa 53 to ] said -- No. 3265 [ Showa 53 to ] -- said -- No. 15055 [ Showa 60 to ] -- said -- No. 41340 [ Showa 60 to ] -- said, although indicated by No. 18738 [ Showa 61 to ], this No. 57624 [ Showa 61 to ], JP,50-65232,A, and said Taira No. 273867 [ six to ] official report, etc. The sensitive material with which all have a silver halide emulsion layer on a glass base material, i.e.,

sensitive material which has the configuration of an emulsion mask, Or the sensitive material which has a mask layer between a glass base material and a silver halide emulsion layer is etched after image exposure. Or the image is formed through complicated processes, such as heating or electrical-potential-difference impression, a configuration completely differs from this invention upwards, and neither can be said to be the manufacture approach of the simple mask for exposure.

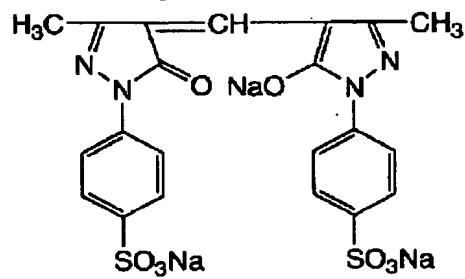
[0010] As a glass base material of this invention, a well-known glass base material can be used by this contractor. Although it is necessary to choose with an application, the engine performance called for, low thermal expansion glass, such as soda lime glass, such as soda lime and White crown, a HOUKEI acid, non-alkali, and aluminosilicate, synthetic quartz glass, etc. are mentioned, for example.

[0011] the thing of the common knowledge by this contractor as the color contained in the hydrophilic colloid layer and silver halide emulsion layer of the opposite side of this invention, and a pigment -- independence -- or it can be combined and used. [ of a silver halide emulsion layer ] Since vocabulary called a color and a pigment has a peculiar definition for every industry to be used, there are no general criteria which distinguish both clearly, but a color is a coloring agent which dissolves in homogeneity underwater, and when a pigment is distinguished as a coloring agent which hardly dissolves in water but forms the particle underwater, it is intelligible. In order to raise the solubility to water, as for a color, it is desirable to contain two or more water-soluble radicals, such as a sulfonic group or a carboxylic-acid radical, in a molecule.

[0012] The color of this invention needs to be chosen according to the spectral sensitivity wavelength of a silver halide emulsion, although it can choose from various classes. The example of representation of a color is shown below.

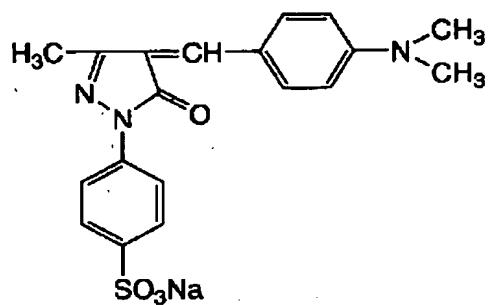
[0013]

[Formula 1]



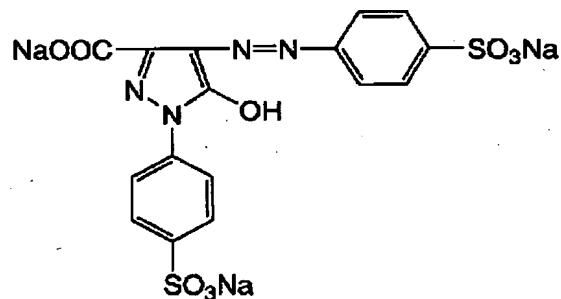
[0014]

[Formula 2]



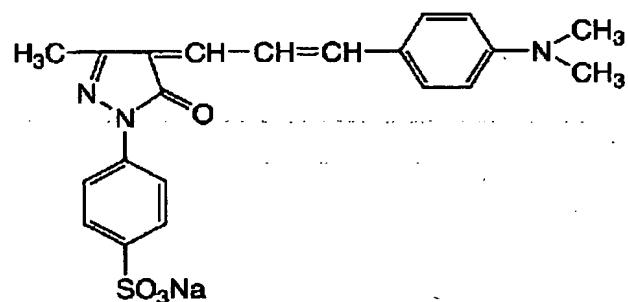
[0015]

[Formula 3]



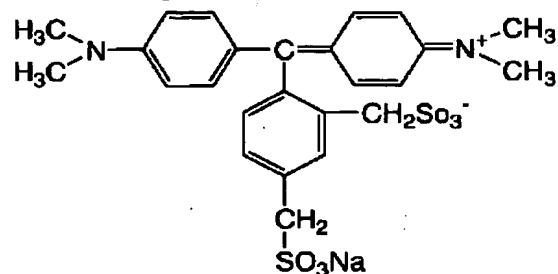
[0016]

[Formula 4]



[0017]

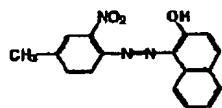
[Formula 5]



[0018] The pigment of this invention needs to be chosen according to the spectral sensitivity wavelength of a silver halide emulsion, although it can choose from various classes. The example of representation of a pigment is shown below.

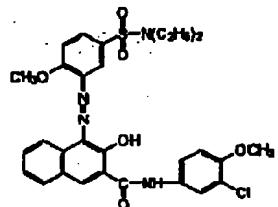
[0019]

[Formula 6]



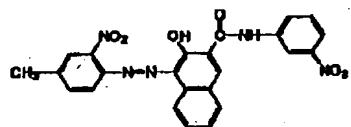
[0020]

[Formula 7]



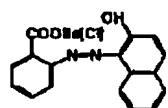
[0021]

[Formula 8]



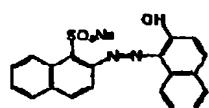
[0022]

[Formula 9]



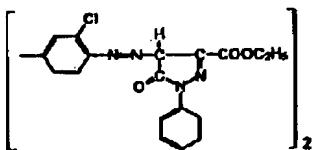
[0023]

[Formula 10]



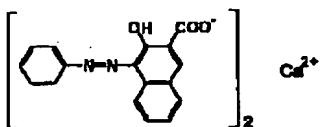
[0024]

[Formula 11]



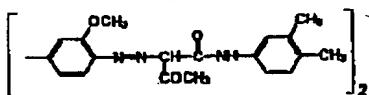
[0025]

[Formula 12]



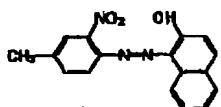
[0026]

[Formula 13]



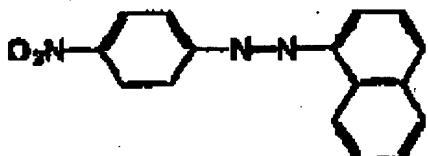
[0027]

[Formula 14]



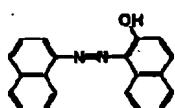
[0028]

[Formula 15]



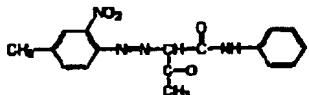
[0029]

[Formula 16]



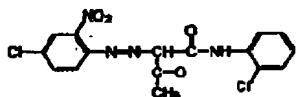
[0030]

[Formula 17]



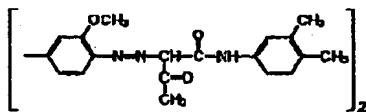
[0031]

[Formula 18]



[0032]

[Formula 19]



[0033] According to the color science handbook (the volume for color science associations, Nankodo), although it is indicated that it is 0.1-1.0 micrometers, and underwater based also on the class of pigment, and distributed conditions, the magnitude of an organic pigment usually causes the secondary condensation [ 3rd ], and is set to about 0.2-2.0 micrometers. As magnitude of the pigment of this invention, about 0.05 micrometers is desirable as a primary particle, and it is desirable to make it distribute underwater using dispersants, such as a surfactant of Nonion and an anion system, and to use as aquosity dispersion liquid with a mean particle diameter of 1.0 micrometers or less.

[0034] The absorbance of this hydrophilic colloid layer [ in / by addition of the color and/or pigment which are contained in the hydrophilic colloid layer of the opposite side of the silver halide emulsion layer of this invention / the maximum wavelength of x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) of this invention ] is 0.30 or more. The luminescence reinforcement of the exposure light source is the value which multiplied by the inverse number of wavelength and was computed by the relative value of the number of photons after expressing the luminous intensity of the light source measured for every wavelength and measuring reinforcement in the amount of energy, and it can measure

easily with a commercial emission spectrum measuring device. Although the spectral sensitivity of this silver halide emulsion can be measured by all the approaches that express the photosensitivity over the fixed number of incidence photons measured for every wavelength, and are learned for this contractor, it is the easiest to measure with a spectrogram machine. (Luminescence reinforcement of the exposure light source) The maximum wavelength of x (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) expresses the wavelength to which the sensitive material is participating in image formation most substantially, and, in the case of the homogeneous-light light sources, such as laser and light emitting diode, it becomes the luminescence wavelength of the light source.

[0035] As a desirable mode of this invention, the absorbance of this color [ in / by addition of the color and/or pigment which are contained in a silver halide emulsion layer / the maximum wavelength of x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) of this invention ], and/or a pigment is 0.30 or less [ 0.01 or more ]. Since a silver halide emulsion layer contains the matter which scatters about for them or absorbs light other than a silver halide particle, such as sensitizing dye, it is not necessarily easy an emulsion layer to measure the absorbance of a color or a pigment. Although it is easiest to ask for the absorbance of a color and/or a pigment from the difference of the absorbance of the silver halide emulsion which added the color and the pigment, and the absorbance of the silver halide emulsion which has not been added, when measurement is impossible, a color and/or a pigment can be added in the layer which removed the matter which scatters about for them or absorbs light, such as a silver halide particle and sensitizing dye, and it can ask for an absorbance.

[0036] As a physical development nucleus of a physical development nuclear lamina used by this invention, it is usually used with silver complex salt diffusion transfer process, and the metallic sulfide which was [ well-known ] easy to mix a water-soluble salt and sulfides, such as metal colloid, such as gold and silver, or silver, palladium, and zinc, can be used. As protective colloid, various hydrophilic colloid can also be used for low-molecular-weight gelatin at first. About these details and processes, they are JP,48-30562,B, JP,48-55402,A, a 53-21602 official report, Focal Press, and London, for example. The New York (1972) issue, Andre A lot and EDISUWAIDE work, and "photographic silver halide diffusion pro SESHIZU" can be referred to. Moreover, a surfactant can also be made to contain as a spreading assistant.

[0037] In this invention, as a class of silver halide emulsion, although a silver chloride, silver chlorobromide; a salt silver iodide, and salt iodine silver bromide are used, especially the thing in which a silver chloride has the halogen presentation beyond 70

mol % is desirable. 0.15-0.5 micrometers of mean particle diameter of the crystal of this silver halide are 0.2-0.4 micrometers preferably. A regular hexahedron is desirable although any, such as a regular hexahedron, a regular octahedron, forward 16 face piece, and plate-like, are sufficient as the crystal habit of silver halide crystals. Core shell structure can also be taken. Moreover, if needed, reduction sensitization, sulfur sensitization, gold sensitization, golden sulfur sensitization, etc. can carry out chemical sensitization, and, as for the silver halide emulsion of this invention, still higher sensibility can be obtained.

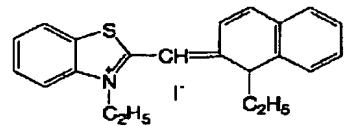
[0038] As a water-soluble iridium salt used for this invention, an iridium chloride, hexa chloro iridium acid ammonium, a hexa chloro iridium acid potassium, etc. are mentioned. The addition of these water-soluble iridium compounds has desirable  $5.0 \times 10^{-8}$  to  $1 \times 10^{-7}$  mols or more per one mol of silver halides, and its  $1 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-5}$  mols are still more desirable. Although a water-soluble iridium salt can add any timing of the preparation process of a silver halide emulsion, it is desirable to be preferably added at the time of silver halide particle formation.

[0039] As a water-soluble rhodium salt used for this invention, although a little salt-sized rhodium, 2 rhodium chlorides, rhodium trichloride, hexa chloro rhodium acid ammonium, etc. are mentioned, a water-soluble desirable trivalent rhodium compound is good. The addition of these water-soluble rhodium compounds has desirable  $5.0 \times 10^{-9}$  to  $1 \times 10^{-8}$  mols or more per one mol of silver halides, and its  $2 \times 10^{-8}$  to  $1 \times 10^{-6}$  mols are still more desirable. Although a water-soluble rhodium salt can add any timing of the preparation process of a silver halide emulsion, it is desirable to be preferably added at the time of silver halide particle formation.

[0040] Spectral sensitization of the silver halide emulsion of this invention can be carried out with the sensitizing dye used for the usual silver halide photographic emulsion if needed. independent in all coloring matter, such as cyanine dye, merocyanine coloring matter, loader cyanine dye, oxo-Norian coloring matter, styryl coloring matter, and base styryl coloring matter, although it is necessary to choose according to the class of the wavelength and reinforcement of the light source, and compound added -- it is -- carrying out -- it can mix and add. The example of sensitizing dye is shown below.

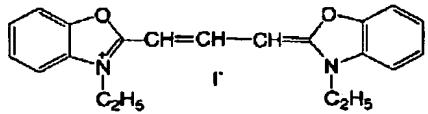
[0041]

[Formula 20]



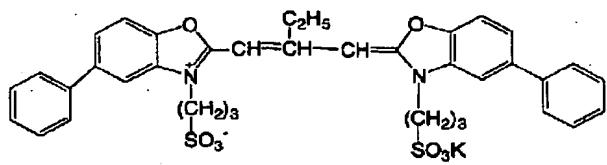
[0042]

[Formula 21]



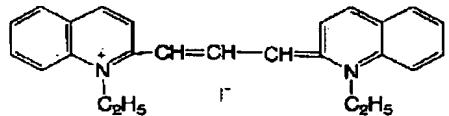
[0043]

[Formula 22]



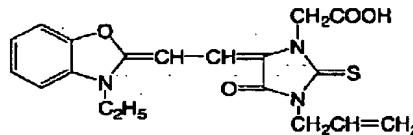
[0044]

[Formula 23]



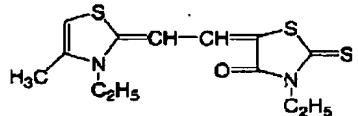
[0045]

[Formula 24]



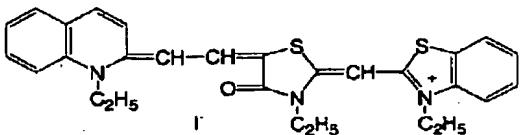
[0046]

[Formula 25]



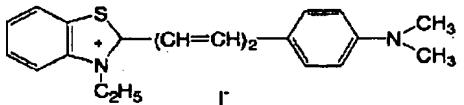
[0047]

[Formula 26]



[0048]

[Formula 27]



[0049] These sensitizing dye may be used independently and may use two or more sorts together. Although the amount of the sensitizing dye used can be generally \*\*\*\*\*<sup>(ed)</sup> neither with the property of a silver halide emulsion, nor the target reinforcement of the light source, it is especially desirable that it is  $1 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-7}$  three mols  $1 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-6}$  two mols per one mol of silver halides. An addition stage may be a stage of arbitration until it applies a silver halide emulsion.

[0050] In the emulsion layer of this invention, the additive known for these following contractors if needed can be added. Developing agents, such as chelating agents, such as spreading assistants, such as thickeners, such as an anion, a cation, a betaine, various surface active agents of the Nonion system, and a carboxymethyl cellulose, and a defoaming agent, and ethylenediamine tetra-acetate, hydroquinone, polyhydroxy benzenes, and 3-pyrazolidinone, may be made to contain. Moreover, stabilizers, such as aza-indenes and a heterocycle type mercapto compound, and a fogging inhibitor can also be added.

[0051] As a binder of the silver halide emulsion layer of this invention, it is combinable with a water-soluble gelatin independent or GAZEIN, a dextrin, gum arabic, polyvinyl alcohol, starch, etc. In water-soluble gelatin, both acid-treatment gelatin, alkali treatment gelatin a gelatin derivative graft-sized gelatin low-molecular-weight gelatin, etc. can be used. Although the hardening agent known for this contractor in this invention may be added and the dura mater of the silver halide emulsion layer may be carried out, it is more desirable not to add a hardening agent substantially, in order to make easy removal with the warm water after development etc.

[0052] all the water-soluble binders known for these contractors, such as water-soluble gelatin, GAZEIN, a dextrin, gum arabic, polyvinyl alcohol, and starch, to the glass base material of this invention as a binder of the hydrophilic colloid layer of the opposite side of a silver halide emulsion layer -- independence -- or it can be combined and used.

Although the hardening agent known for this contractor in this invention may be added and the dura mater of this hydrophilic colloid layer may be carried out, it is more desirable not to add a hardening agent substantially, in order to make easy removal with the warm water after development etc.

[0053] A beam diameter can expose the mask ingredient for exposure of this invention by laser or the light emitting diode light source 30 microns or less. All the light sources specifically known for these contractors, such as an Ar ion laser, a helium neon laser, semiconductor laser, and light emitting diode, can also be used. Also by the flux of light condensed by altitude, it has the concentric circular output distribution which has a horsepower output in a core. In this invention, a beam diameter expresses the diameter of circle whose outputs are 1 in a core of a horsepower output / e2. Although the beam of the condensed laser or a light emitting diode is not necessarily circular, it can express as a diameter of circle which has the same area.

[0054] The thickness of the metal silver image of the mask for exposure of this invention is 1 micron or less, and the highest optical density of this metal silver image is 1.0 or more. The front face of a glass base material is not necessarily flat, and it is the effect of the particulate matter contained in the deflection of a spreading process, or the mask ingredient for exposure, and the thickness of a metal silver film is not necessarily fixed. Therefore, it is indicated as the thickness of the metal silver image in this invention as average thickness in the size more than a 10 mm x10 mm square. Moreover, the optical density of a metal silver image changes with classes of image, for example, optical density can become below one half by the very detailed image compared with the large area section (the so-called solid section). Suppose that the highest optical density means the maximum density for a core of the metal silver image of a 10 mm x10 mm square similarly in this invention.

[0055] The metallic oxide of this invention shows metallic oxides or these hydroxides, such as colloidal silica, a colloidal alumina, titanium oxide, a zinc oxide, and a zirconium dioxide. Colloidal silica is the colloid object of an amorphous silicic acid anhydride, a front face is embellished with the ion and compounds other than no denaturalizing, such as ammonia, calcium, and an alumina, for a silica front face, and the denaturation colloidal silica which changed the behavior to the ionicity of a particle or pH fluctuation is also included. A colloidal alumina is a colloid object which has distributed configurations, such as the shape of a non-fixed form or feathers of pseudo-\*\*-dynamite (boehmite of wide sense is included)-like hydrated alumina, fibrous, or tabular. Furthermore, synthetic inorganic polymers, such as fluorine micas, such as natural clay minerals, for example, fluorine phlogopite, such as kaolinite-serpentine groups, such as

smectite groups, such as saponite, hectorite, and a montmorillonite, a vermiculite group, a kaolinite, and halloysite, and sepiolite, a fluorine 4 silicon mica, and a TENIO light, and a synthetic smectite, etc. can be used.

[0056] Although it can create by all the approaches learned for this contractor, it distributes minutely in a solvent most easily, and the layer constituted with these metallic oxides or hydroxides is applied on a transparence substrate, and is held. In this case, as a particle size of the metallic oxide distributed minutely or a hydroxide, it is used by about 100 micrometers from 1nm. After drying, in order to be applied on a transparence substrate, and to heighten the bonding strength between the particles of a metallic-oxide particle, you may heat at 150 degrees C or more. Since particle growth of a metallic oxide will be caused if it heats at 600 degrees C or more, it is desirable to heat below 500 degrees C above 150 degrees C preferably.

[0057] The mask ingredient for exposure of this invention may prepare the interlayer who consists of hydrophilic colloid between physical development nuclear laminae if needed in addition to a silver halide emulsion layer and a physical development nuclear lamina, and may prepare this as the maximum upper layer, i.e., a protective layer.

[0058] Additives of \*\*, such as a developing agent, for example, polyhydroxy benzens, 3-pyrazolidinone, an alkaline substance, for example, a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a lithium hydroxide, the 3rd sodium phosphate or an amine compound, preservatives, for example, a sodium sulfite, a viscous agent, for example, carboxymethyl SESUROSU, a fogging inhibitor, for example, a potassium bromide, development denaturant, for example, a polyoxyalkylene compound, a silver halide solvent, for example, a thiosulfate, a thiocyanate, annular imide, thiosalicylic acid, and the Mesoyi-on nature compound etc. can be included in the developer used for this invention pH of a developer .. usually .. 10-14 .. it is 12-14 preferably.

[0059]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, unless the meaning of this invention is exceeded, it is not limited to these.

[0060] Sulfuration palladium physical development nuclear sap was prepared in example 1 alkali treatment gelatin, and the formalin equivalent to 0.1% of the weight of gelatin was added, on the soda-lime-glass base material, it applied so that it might become amount of gelatin 0.1 g/m<sup>2</sup>, and sulfuration palladium \*\*\*\* 1.0 mg/m<sup>2</sup>, and it heated for 30 minutes at 80 degrees C after desiccation with the room temperature.

[0061] Into alkali treatment gelatin, the amount change of 4 levels of the color of \*\* 1 was carried out, and it added, and to the glass base material, as a hydrophilic colloid layer (parging layer) of the opposite side of a silver halide photographic-emulsion layer,

the above-mentioned coating liquid was applied and it dried to the field contrary to the field which painted the above-mentioned physical development nuclear lamina.

[0062] Chloride emulsion with a mean particle diameter of 0.13 micrometers was prepared with the control double jet process using alkali treatment gelatin. Then, this emulsion was desalts by the flocculation method. Ten - three mols per one mol of silver halides of 1-phenyl-5-mercapto tetrazoles are added to this silver halide emulsion, and 1.0g of silver halides is received. It applied and dried to the field which painted the physical development nuclear lamina of the glass base material which painted the above-mentioned parging layer, and sample (1) - (4) was created so that a final adjustment might be given so that it may be set to gelatin 1.0g, and silver halide coverage might be set to 8g/m<sup>2</sup>.

[0063] Sample (1) Use adhesion printer [ by Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. ] P-627-FM for - (4), and change light exposure and adhesion exposure of two kinds of following images is carried out. It dipped in the developer for the following diffusion transfer (20 degrees C) for 5 minutes, the silver halide emulsion layer was flushed with 30-degree C warm water, the light exposure from which the average positive line breadth (line breadth A) of two thin lines of the core of an image (A) becomes 40 microns was judged to be proper exposure, and the evaluation sample was obtained.

Image (A) 40-micron Rhine and a ten tooth-spaces image (B) One 40-micron POJIRAIN

[0064]

A diffusion transfer developer sodium hydroxide 20g hydroquinone 20g 1-phenyl-3-pyrazolidinone 2g dried sodium sulfite 80g monomethyl ethanolamine 6g anhydrous sodium thiosulfate 6g ethylenediaminetetraacetic acid sodium salt It could be 1000ml by 5g deionized water.

pH(25 degrees C) =12.8[0065] Sample (1) The line breadth (line breadth B) of an image (B) was measured about the evaluation sample obtained from - (4). A result is shown in Table 1.

[0066] Moreover, when x (luminescence reinforcement of the exposure light source) in this case (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) investigated the wavelength used as max, it was 365nm with the maximum of luminescence of the mercury-vapor lamp light source. The absorbance of the parging layer in 365nm of sample (1) - (4) is shown in Table 1.

[0067]

[Table 1]

試 料	裏塗り層吸光度	線幅 A	線幅 B	
1	0. 00	40ミクロン	再現されない	目
2	0. 16	40ミクロン	再現されない	目
3	0. 30	40ミクロン	19ミクロン	本
4	0. 55	40ミクロン	20ミクロン	本

[0068] Except having carried out the amount change of 4 levels of the color of \*\* 1, and having added in the example 2 silver-halide emulsion layer, it is the same approach as the sample (4) of an example 1, and sample (5) - (8) was created. These were exposed and developed by the same approach as an example 1, and the reappearance line breadth of an evaluation sample was measured. A result is shown in Table 2. Moreover, the absorbance of the color in the wavelength from which x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) becomes max, i.e., the emulsion layer in 365nm, is shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

試 料	乳剤層吸光度	線幅 A	線幅 B
5	0. 01	40ミクロン	25ミクロン
6	0. 20	40ミクロン	30ミクロン
7	0. 30	40ミクロン	26ミクロン
8	0. 55	40ミクロン	17ミクロン

[0070] On an example 3 soda-lime-glass base material, it is a titania sol by Nissan Chemical Industries, Ltd. TA-15 were applied so that it might become 0.3 microns of thickness, and it heated for 30 minutes at 200 degrees C after desiccation with the room temperature.

[0071] Sulfuration palladium physical development nuclear sap was prepared in the polyethylene glycol alkyl ether water solution, and on the glass base material which applied the aforementioned titania sol, 0.1g/m<sup>2</sup>, and sulfuration palladium \*\*\*\* applied so that it might become 1 mg/m<sup>2</sup>, and the amount of polyethylene glycol alkyl ethers

dried.

[0072] The same parging layer as a sample (4) and a sample (6) and the silver halide emulsion layer were painted on the glass base material which painted this physical development nuclear lamina, and it considered as the sample (9) and the sample (10), respectively. Sample (9) - (10) was exposed and developed by the same approach as an example 1, and the reappearance line breadth of an evaluation sample was measured. A result is shown in Table 3.

[0073]

[Table 3]

試 料	線幅A	線幅B
9	40ミクロン	30ミクロン
10	40ミクロン	35ミクロン

[0074] The color of \*\* 2 was added into example 4 alkali-treatment gelatin, and to the glass base material, as a hydrophilic colloid layer (parging layer) of the opposite side of a silver halide photographic-emulsion layer, the above-mentioned coating liquid was applied and it dried to the field contrary to the field which painted the physical development nuclear lamina of an example 1.

[0075] The 15 mol % and 0.4 mol [ of silver iodides ] % [ of silver bromides ] salt iodine-silver-bromide emulsion with a mean particle diameter of 0.25 micrometers was prepared with the control double jet process using alkali treatment gelatin. Then, this emulsion was desalted by the flocculation method. Furthermore gold and sulfur sensitization were given to this emulsion, 3mg per 1g of silver halides added, and spectral sensitization of the sensitizing dye of \*\* 3 was carried out. Furthermore, ten-thirteen mols per one mol of silver halides of 1-phenyl-5-mercapto tetrazoles were added to this silver halide emulsion. Thus, 1.0g of silver halides is received in the prepared silver halide emulsion. The last preparation was given so that it might be set to gelatin 1.0g, and it applied and dried to the field which painted the physical development nuclear lamina of the glass base material which painted the above-mentioned parging layer, and the sample (11) was created.

[0076] Moreover, except having added the color of \*\* 2 in the silver halide emulsion layer, it is the same approach as a sample (11), and the sample (12) was created. Furthermore, except having painted the silver halide emulsion on the titanium oxide layer of an example 3, and the physical development nuclear lamina, it is the same approach as a sample (12), and the sample (13) was created.

[0077] Sample (11) With the output machine which makes the light source light

emitting diode (luminescence wavelength of 450nm) with a beam diameter of 30 microns for (13), light exposure was changed, the image (A) and the image (B) were outputted, negatives were developed by the same approach as an example 1, and the reappearance line breadth of an evaluation sample was measured. A result is shown in Table 4.

[0078] When the above-mentioned exposure light source is used, the wavelength from which x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity of this silver halide emulsion) becomes max is 450nm. The absorbance of the parging layer in 450nm of sample (11) - (13) and the absorbance of the color in a silver halide emulsion layer are shown in Table 4.

[0079]

[Table 4]

試 料	裏塗り層吸光度	乳剤層吸光度	線幅 A	線幅 B
1 1	0. 55	0. 00	40ミクロン	25ミクロン
1 2	0. 55	0. 20	40ミクロン	34ミクロン
1 3	0. 55	0. 20	40ミクロン	40ミクロン

[0080] In the growth process of an example 5 silver-halide emulsion particle, except having added 3.0xten - six mols per one mol of silver halides of hexa chloro iridium acid potassiums, it is the same approach as a sample (13), and the sample (14) was created. Moreover, in the growth process of a silver halide emulsion particle, except having added 4.0xten - seven mols per one mol of silver halides of rhodium trichlorides, it is the same approach as a sample (13) and a sample (14), and a sample (15) and (16) were created, respectively.

[0081] Sample (13) - (16) with the output machine which makes the light source an YAG laser (luminescence wavelength of 532nm) with a beam diameter of 5 microns Light exposure was changed, the following image (C) and the image (D) were outputted, negatives were developed by the same approach as an example 1, the light exposure from which the average positive line breadth (line breadth A) of two thin lines of the core of an image (C) becomes 20 microns was judged to be proper exposure, and the evaluation sample was obtained.

Image (C) 20-micron Rhine and a ten tooth-spaces image (D) One 20-micron POJIRAIN

[0082] Sample (13) The line breadth (line breadth D) of an image (D) was measured about the evaluation sample obtained from (15). A result is shown in Table 1.

[0083] When the above-mentioned exposure light source is used, the wavelength from which x (luminescence reinforcement of the exposure light source) (spectral sensitivity

of this silver halide emulsion) becomes max is 532nm. The absorbance of the parging layer in 532nm of sample (13) - (16) and the absorbance of the color in a silver halide emulsion layer are shown in Table 4.

[0084]

[Table 5]

試 料	基塗り層吸光度	乳剤層吸光度	線幅 C	線幅 D
1 3	0. 39	0. 13	20ミクロン	12ミクロン
1 4	0. 39	0. 13	20ミクロン	16ミクロン
1 5	0. 39	0. 13	20ミクロン	17ミクロン
1 6	0. 39	0. 13	20ミクロン	20ミクロン

[0085]

[Effect of the Invention] According to this invention, the mask ingredient for exposure which gives the mask for exposure which can reproduce a detailed image good by the very simple approach on a glass base material was able to be obtained as explained above.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-338648

(P2000-338648A)

(43)公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 1/08

G 0 3 C 8/06

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 1/08

G 0 3 C 8/06

テマコード(参考)

J 2 H 0 9 5

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-148982

(22)出願日

平成11年5月28日 (1999.5.28)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 中川 邦弘

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 東山 正人

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 川合 宣行

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 露光用マスク材料

(57)【要約】

【課題】ガラス基材上に簡便な方法で微細な画像を良好に再現できる露光用マスクを与える露光用マスク材料を提供する。

【解決手段】ガラス基材とハロゲン化銀乳剤層の間に物理現像核層を有し、物理現像によりガラス基材上に金属銀画像を形成するハロゲン化銀露光用マスク材料において、ガラス基材に対して該ハロゲン化銀乳剤層の反対側に親水性コロイド層を有し、(露光源の発光強度) × (該ハロゲン化銀乳剤の分光感度) の最大波長における該親水性コロイド層の吸光度が0.30以上で、ハロゲン化銀乳剤層中の染料および/または顔料の吸光度が0.01以上0.30以下であるハロゲン化銀露光用マスク。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基材とハロゲン化銀乳剤層の間に物理現像核層を有し、物理現像によりガラス基材上に厚さ1ミクロン以下の金属銀画像を形成し、該金属銀画像の最高光学濃度が1.0以上であるハロゲン化銀感光性露光用マスク材料において、ガラス基材に対して該ハロゲン化銀乳剤層の反対側に親水性コロイド層を有し、該親水性コロイド層が染料および／または顔料を含有し、(露光源の発光強度)×(該ハロゲン化銀乳剤の分光感度)の最大波長における該親水性コロイド層の吸光度が0.30以上であることを特徴とする露光用マスク材料。

【請求項2】 ハロゲン化銀乳剤層が染料および／または顔料を含有し、(露光源の発光強度)×(該ハロゲン化銀乳剤の分光感度)の最大波長における該染料および／または顔料の吸光度が0.01以上0.30以下であることを特徴とする請求項1に記載の露光用マスク材料。

【請求項3】 ガラス基材と物理現像核層の間に金属酸化物によって構成される層を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の露光用マスク材料。

【請求項4】 ハロゲン化銀乳剤層が分光増感され、かつビーム径が30ミクロン以下のレーザー、あるいは発光ダイオード光源で露光して画像を形成することを特徴とする請求項1または2または3に記載の露光用マスク材料。

【請求項5】 ハロゲン化銀乳剤が水溶性イリジウム塩の存在下で調製されたことを特徴とする請求項4に記載の露光用マスク材料。

【請求項6】 ハロゲン化銀乳剤が水溶性ロジウム塩の存在下で調製されたことを特徴とする請求項4または5に記載の露光用マスク材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、回路パターンを形成するための露光用マスク材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 田辺功、竹花洋一、法元盛久著「フォトマスク技術の話」工業調査会(1996)によると、露光用マスクはフィルムやガラスといった透明基板上にハロゲン化銀写真乳剤(エマルジョンマスク)やクロムなどの金属薄膜(ハードマスク)を塗設することによって製造されている。近年のプリント基板の小サイズ化、精細化にともなって、露光用マスクにはこれまで以上の寸法精度が求められ、基材はフィルムからガラスへと徐々に市場がシフトしつつある。

【0003】 このうちエマルジョンマスクは、ハロゲン化銀写真感光層に光照射すると、感光部のハロゲン化銀が現像処理によって黒化像を形成する。銀塩写真法を利用したエマルジョンマスクでは、レーザー光源に対応す

る高感度化が容易で、かつシステムが簡便であるが、2ミクロン～6ミクロンという比較的の厚い膜中に黒化銀が分散されているため、いかに硬調な写真処理を施しても画像の厚みによって画質が低下するため、10ミクロン以下の画像には適さない。

【0004】 一方、ハードマスクの遮光膜は金属薄膜で、主流は厚さ0.1ミクロン程度のクロム膜である。そのため、1ミクロン程度の微細な画像の再現性にも優れているが、エッチング処理等の工程が複雑で、簡便に10ハードマスクで露光用マスクを得られるには至っていない。その上高感度のフォトポリマーによるレジスト膜形成・描画工程の鮮鋭度・安定性がいまだ不十分で、レーザー光源等で直接微細な画像を描画するには適していない。しかもクロムは環境上の問題があり、近年、他の方法への転換が迫られている。

【0005】 われわれはすでに特願平10-170418号明細書において透明基板上に直接銀画像を形成する回路パターン形成用の遮光膜を得ることを提案した。これによると、得られた露光用マスクはゼラチンを含有しないので、露光用マスクとして連続使用してもエマルジョンマスクのように熱や紫外線で変色、变成することができない上に、ガラス基材上に厚さ1ミクロン以下の金属銀画像を形成することができ、しかも最高光学濃度が1.0以上の金属銀画像が得られるので、微細な画像でもシャープに再現することができる。しかし、このシステムでは、周囲に存在する画像量によって再現される細線の幅が異なるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、ガラス基材上に非常に簡便な方法で微細な画像を良好に再現できる露光用マスクを与える露光用マスク材料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは検討した結果、ガラス基材とハロゲン化銀乳剤層の間に物理現像核層を有し、物理現像によりガラス基材上に厚さ1ミクロン以下の金属銀画像を形成し、該金属銀画像の最高光学濃度が1.0以上であるハロゲン化銀感光性露光用マスク材料において、ガラス基材に対して該ハロゲン化銀乳剤層の反対側に親水性コロイド層を有し、該親水性コロイド層が染料および／または顔料を含有し、(露光源の発光強度)×(該ハロゲン化銀乳剤の分光感度)の最大波長における該親水性コロイド層の吸光度を0.30以上にすることによって上記問題を解決した。好ましくは、該ハロゲン化銀乳剤層が染料および／または顔料を含有し、(露光源の発光強度)×(該ハロゲン化銀乳剤の分光感度)の最大波長における該染料および／または顔料の吸光度を0.01以上0.30以下にすることによって上記問題を解決した。さらに好ましくは、ガラス基材と物理現像核層の間に金属酸化物によって構成さ

れる層を含有することによって上記問題を解決した。さらに好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層が分光増感され、かつビーム径が30ミクロン以下のレーザー、あるいは発光ダイオード光源で露光して画像を形成することによって上記問題を解決した。さらに好ましくは、ハロゲン化銀乳剤を水溶性イリジウム塩、または/および水溶性ロジウム塩の存在下で調製することによって上記問題を解決した。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明はまず銀錯塩拡散転写法（以後DTR法と称する）の原理によってガラス基材上に銀膜を形成させる。DTR法とは米国特許第2352014号明細書或いは「Photographic Silver Halide Diffusion Processess」、Andre Rott、Edith Weyde著、The Focal Press (1972年)に記載されているように、未露光のハロゲン化銀が溶解し、可溶性銀錯化合物に変換され、これがハロゲン化銀乳剤層中を拡散し、物理現像核の存在場所にて現像され銀膜を形成する。一方、露光部のハロゲン化銀は光照射によって潜像核が形成しており、該乳剤層中で化学現像される。これを現像後に温水などで洗浄すると、水溶性ゼラチンを主たるバインダーとして含有するハロゲン化銀写真感光層は除去され、未露光部で物理現像核上に形成した銀膜だけがガラス基材上に残り、画像を形成する。これにより水溶性ゼラチンを含有せず、厚さ1ミクロン以下の金属銀薄膜を得ることができ、しかも最高光学濃度が1.0以上の金属銀画像が得られるので、微細な画像でも再現することができる。本発明者らは、さらに本発明により周囲に存在する画像量によらず安定して良好に細線の幅が再現できることを見いたしました。

【0009】ハロゲン化銀乳剤を応用して、ガラス基材中、またはガラス基材上に直接、あるいは薄い下引き層を挟んで金属、または金属酸化物からなる薄いマスク層を形成する技術は、特公昭52-30848号、同昭52-30849号、同昭53-2727号、同昭53-3265号、同昭60-15055号、同昭60-41340号、同昭61-18738号、同昭61-57624号、特開昭50-65232号、同平6-273867号公報等に開示されているが、いずれもガラス基材上にハロゲン化銀乳剤層を有する感光材料、すなわちエマルジョンマスクの構成を有する感光材料、ないしはガラス基材とハロゲン化銀乳剤層の間にマスク層を有する感光材料を画像露光後にエッティング、あるいは加熱、あるいは電圧印加等の複雑な工程を経て画像を形成しており、本発明とは全く構成が異なる上に、いずれも簡便な露光用マスクの製造方法とは言えない。

【0010】本発明のガラス基材としては、当業者で公知のガラス基材を使用することができる。用途、求められる性能等によって選択する必要があるが、たとえば、

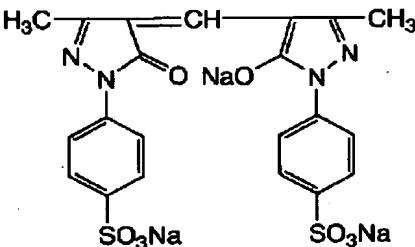
ソーダ石灰、ホワイトクラウンなどのソーダライムガラス、ホウケイ酸、無アルカリ、アルミニケイ酸等の低膨張ガラス、合成石英ガラス、などが挙げられる。

【0011】本発明のハロゲン化銀乳剤層の反対側の親水性コロイド層、およびハロゲン化銀乳剤層に含有される染料、および顔料としては、当業者で周知のものを単独、あるいは組み合わせて使用することができる。染料と顔料という用語は使用する産業ごとに独特の定義があるために、明確に両者を区別する一般的な基準がないが、染料とは水中で均一に溶解する着色料であり、顔料とは水にほとんど溶解せず、水中で粒子を形成している着色料として区別するとわかりやすい。染料は水への溶解性を高めるために、分子中にスルホン酸基またはカルボン酸基等の水溶性基を複数含有していることが好ましい。

【0012】本発明の染料は、様々な種類の中から選択することができるが、ハロゲン化銀乳剤の分光感度波長に応じて選択される必要がある。以下に染料の代表例を示す。

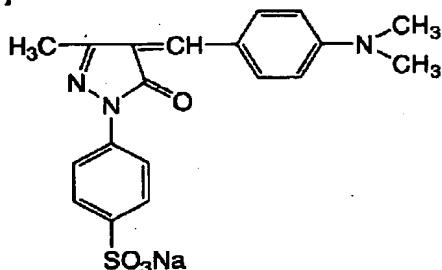
## 【0013】

## 【化1】



## 【0014】

## 【化2】



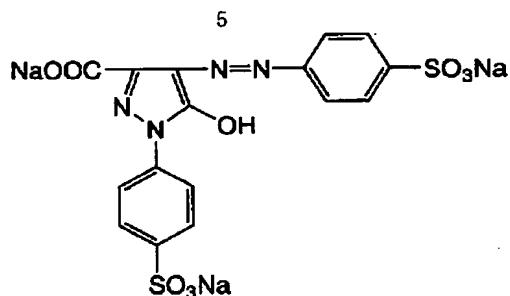
40

## 【0015】

## 【化3】

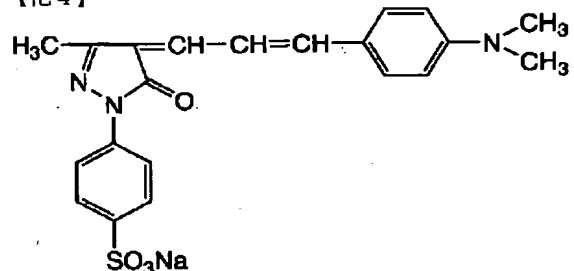
(4)

特開2000-338648



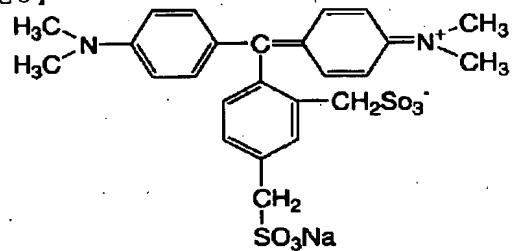
【0016】

【化4】



【0017】

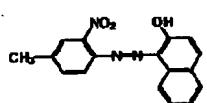
【化5】



【0018】本発明の顔料は、様々な種類の中から選択することができるが、ハロゲン化銀乳剤の分光感度波長に応じて選択される必要がある。以下に顔料の代表例を示す。

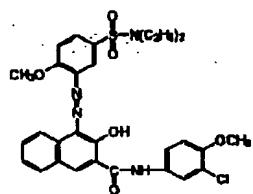
【0019】

【化6】



【0020】

【化7】



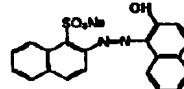
【0021】

【化8】

10

【0023】

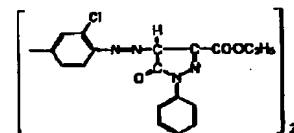
【化10】



【0024】

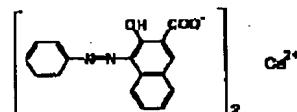
【化11】

20



【0025】

【化12】



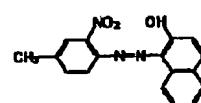
30 【0026】

【化13】



【0027】

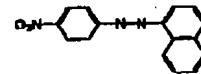
【化14】



40

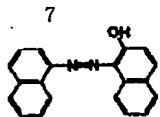
【0028】

【化15】



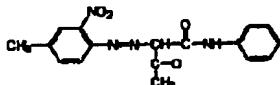
【0029】

【化16】



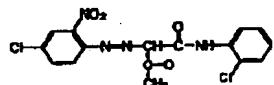
【0030】

【化17】



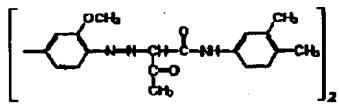
【0031】

【化18】



【0032】

【化19】



【0033】色彩科学ハンドブック（色彩科学協会編、南江堂）によると、有機顔料の大きさは、 $0.1\sim1.0\mu\text{m}$ であると記載されているが、水中では顔料の種類、分散条件にもよるが、通常2次または3次凝集を引き起こし、 $0.2\sim2.0\mu\text{m}$ 程度になる。本発明の顔料の大きさとしては、1次粒子として $0.05\mu\text{m}$ 程度が好ましく、ノニオン、アニオン系の界面活性剤等の分散剤を用いて水中で分散させ、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の水性分散液として用いることが好ましい。

【0034】本発明のハロゲン化銀乳剤層の反対側の親水性コロイド層に含有される染料および／または顔料の添加により、本発明の（露光光源の発光強度）×（該ハロゲン化銀乳剤の分光感度）の最大波長における該親水性コロイド層の吸光度は $0.30$ 以上である。露光光源の発光強度とは、波長ごとに測定した光源の光の強度を表し、強度をエネルギー量で測定した後、波長の逆数を乗じてフォトン数の相対値で算出した値で、市販の発光スペクトル測定装置で容易に測定することができる。該ハロゲン化銀乳剤の分光感度とは、波長ごとに測定した一定の入射フォトン数に対する感光性を表し、当業者で知られるあらゆる方法で測定することができるが、分光写真機で測定するのが最も容易である。（露光光源の発光強度）×（該ハロゲン化銀乳剤の分光感度）の最大波長は、その感光材料が実質的に画像形成に最も関与している波長を表し、レーザーや発光ダイオード等の単色光源の場合は、光源の発光波長となる。

【0035】本発明の好ましい態様として、ハロゲン化銀乳剤層に含有される染料および／または顔料の添加により、本発明の（露光光源の発光強度）×（該ハロゲン化銀乳剤の分光感度）の最大波長における該染料および

／または顔料の吸光度は $0.01$ 以上 $0.30$ 以下である。ハロゲン化銀乳剤層は、ハロゲン化銀粒子の他に増感色素等の光を散乱、または吸収する物質を含有するため、染料や顔料の吸光度を測定することは必ずしも容易ではない。染料および顔料を添加したハロゲン化銀乳剤の吸光度と添加していないハロゲン化銀乳剤の吸光度の差から、染料および／または顔料の吸光度を求めるのが最も容易であるが、測定ができない場合は、ハロゲン化銀粒子や増感色素等の光を散乱、または吸収する物質を

10 除去した層に染料および／または顔料を添加して吸光度を求めることができる。

【0036】本発明で用いられる物理現像核層の物理現像核としては、銀錯塩拡散転写法で通常用いられる公知のものでよく、例えば金、銀等の金属コロイドあるいは銀、パラジウム、亜鉛等の水溶性塩と硫化物を混合した金属硫化物を使用できる。保護コロイドとして、低分子量ゼラチンを初め、各種親水性コロイドを用いることもできる。これらの詳細及び製法については、例えば、特公昭48-30562号、特開昭48-55402号、

20 同53-21602号公報、フォーカル・プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ ロシット及びエディスワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディフュージョン・プロセス」を参照し得る。また塗布助剤として界面活性剤を含有せしめることもできる。

【0037】本発明において、ハロゲン化銀乳剤の種類としては、塩化銀、塩臭化銀、塩ヨウ化銀、塩ヨウ臭化銀が用いられるが、塩化銀が $70\text{モル\%}$ 以上のハロゲン組成を有するものが特に好ましい。該ハロゲン化銀の結晶の平均粒径は $0.15\sim0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim0.4\mu\text{m}$ である。ハロゲン化銀結晶の晶癖は正六面体、正八面体、正十六面体、平板状等のいずれでもよいが、正六面体が好ましい。コアシェル構造をとることもできる。また、本発明のハロゲン化銀乳剤は、必要に応じて還元増感、硫黄増感、金増感、金硫黄増感等の化学増感し、さらに高い感度を得ることができる。

【0038】本発明に用いられる水溶性イリジウム塩としては、塩化イリジウム、ヘキサクロロイリジウム酸アンモニウム、ヘキサクロロイリジウム酸カリウム等が挙げられる。これらの水溶性イリジウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀 $1\text{モル}$ あたり $5.0\times10^{-8}\text{モル}$ 以上が好ましく、 $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-5}\text{モル}$ がさらに好ましい。水溶性イリジウム塩はハロゲン化銀乳剤の調製工程のいかなるタイミングでも添加することができるが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成時に加えられることが好ましい。

【0039】本発明に用いられる水溶性ロジウム塩としては、一塩化ロジウム、二塩化ロジウム、三塩化ロジウム、ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム等が挙げられるが、好ましくは水溶性の三価のロジウム化合物がよ

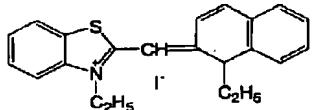
9

い。これらの水溶性ロジウム化合物の添加量は、ハログン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-9}$ モル以上が好ましく、 $2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ モルがさらに好ましい。水溶性ロジウム塩はハログン化銀乳剤の調製工程のいかなるタイミングでも添加することができるが、好ましくはハログン化銀粒子形成時に加えられることが好ましい。

【0040】本発明のハログン化銀乳剤は、必要に応じて通常のハログン化銀写真乳剤に使用される増感色素によって分光増感することができる。光源の波長や強度、添加される化合物の種類により選択する必要があるが、シアニン色素、メロシアニン色素、ローダシアニン色素、オキソノール色素、スチリル色素、ベーススチリル色素等あらゆる色素を単独ないしは混合して添加することができる。以下に増感色素の例を示す。

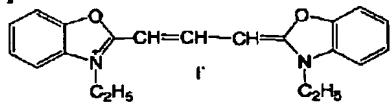
【0041】

【化20】



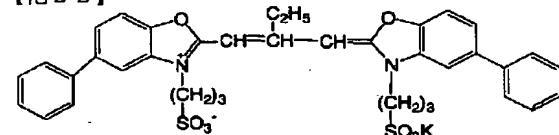
【0042】

【化21】



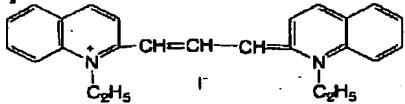
【0043】

【化22】



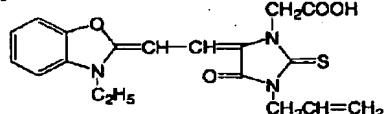
【0044】

【化23】



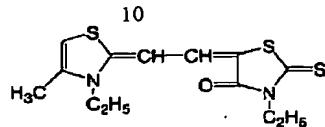
【0045】

【化24】



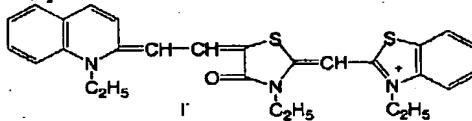
【0046】

【化25】



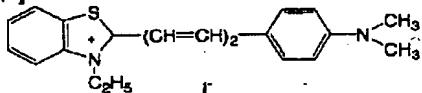
【0047】

【化26】



【0048】

【化27】



【0049】これらの増感色素は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。増感色素の使用量はハロゲン化銀乳剤の特性や対象とする光源の強度等によって一概には特定できないが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、特に $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであることが好ましい。添加時期は、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでの任意の時期であってよい。

【0050】本発明の乳剤層には、必要に応じて以下の当業者で知られる添加剤を添加することができる。アニオン、カチオン、ペタイン、ノニオン系の各種界面活性剤、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤、消泡剤等の塗布助剤、エチレンジアミンテトラアセテート等のキレート剤、ハイドロキノン、ポリヒドロキシベンゼン類、3-ピラゾリジノン類等の現像主薬を含有させてよい。また、アザインデン類、複素環式メルカプト化合物などの安定剤、かぶり抑制剤を添加することもできる。

【0051】本発明のハロゲン化銀乳剤層のバインダーとしては、水溶性ゼラチン単独または、ガゼイン、デキストリン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、澱粉等と組み合わせることができる。水溶性ゼラチンにおいては酸処理ゼラチン、アルカリ処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、グラフト化ゼラチン、低分子量ゼラチン等のいずれも使用することができる。本発明において当業者で知られる硬膜剤を添加してハロゲン化銀乳剤層を硬膜させてもよいが、現像後の温水等による除去を容易にするためには、実質的に硬膜剤は添加しない方が好ましい。

【0052】本発明のガラス基材に対してハロゲン化銀乳剤層の反対側の親水性コロイド層のバインダーとしては、水溶性ゼラチン、ガゼイン、デキストリン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、澱粉等の当業者で知られるあらゆる水溶性バインダーを単独、あるいは組み合

わせて使用することができる。本発明において当業者で

知られる硬膜剤を添加して該親水性コロイド層を硬膜させてもよいが、現像後の温水等による除去を容易にするためには、実質的に硬膜剤は添加しない方が好ましい。

【0053】本発明の露光用マスク材料は、ビーム径が30ミクロン以下のレーザー、あるいは発光ダイオード光源で露光することができる。具体的にはアルゴンイオンレーザー、ヘリウム・ネオンレーザー、半導体レーザー、発光ダイオード等の当業者で知られるあらゆる光源も使用することができる。高度に集光された光束でも、中心に最高出力を持つ同心円状の出力分布を有する。本発明においてビーム径とは、出力が中心部最高出力の $1/e^2$ である円の直径を表す。集光されたレーザー、あるいは発光ダイオードのビームは必ずしも円形ではないが、同一面積を有する円の直径として表すことができる。

【0054】本発明の露光用マスクの金属銀画像の厚さは1ミクロン以下で、該金属銀画像の最高光学濃度は1.0以上である。ガラス基材の表面は必ずしも平坦ではなく、かつ塗布工程のぶれ、あるいは露光用マスク材料中に含有される粒状物質等の影響で、金属銀膜の厚みは必ずしも一定ではない。したがって本発明における金属銀画像の厚さとは、10ミリ×10ミリの正方形以上のサイズでの平均厚さとして示される。また、金属銀画像の光学濃度は画像の種類によって異なり、たとえば非常に微細な画像では、大面積部（いわゆるベタ部）に比べて光学濃度は半分以下になりうる。本発明では同様にして最高光学濃度とは10ミリ×10ミリの正方形の金属銀画像の中心部分の最高濃度を言うこととする。

【0055】本発明の金属酸化物とは、例えばコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニアなどの金属酸化物或いはこれらの水酸化物を示す。コロイダルシリカとは非晶質無水ケイ酸のコロイド状物で、無変性の他にシリカ表面をアンモニア、カルシウム、及びアルミナ等のイオンや化合物で表面を修飾し、粒子のイオン性やpH変動に対する挙動を変えた変性コロイダルシリカも含まれる。コロイダルアルミナとは無定型或いは擬ペーマイト（広義のペーマイトを包含する）状アルミナ水和物の羽毛状、纖維状、或いは板状等の分散形状を有するコロイド状物である。更にサポナイト、ヘクトライト、及びモンモリノサイト等のスメクタイト群、バーミキュライト群、カオリナイト及びハロサイト等のカオリナイト-蛇紋石群、セピオライト等の天然粘土鉱物、例えばフッ素金雲母、フッ素四ケイ素雲母、テニオライト等のフッ素雲母や合成スメクタイト等の合成無機高分子なども使用できる。

【0056】これらの金属酸化物或いは水酸化物によって構成される層は、当業者で知られるあらゆる方法で作成することができるが、もっとも容易には溶媒中で微細に分散され、透明基板上に塗布され保持される。この場合、微細に分散された金属酸化物或いは水酸化物の粒径

としては1nmから100μm程度で用いられる。透明基板上に塗布され、乾燥された後、金属酸化物粒子の粒子間の結合力を高める為に、150°C以上に加熱してもかまわない。600°C以上にまで加熱すると金属酸化物の粒子成長が引き起こされるために、好ましくは150°C以上で500°C以下で加熱するのが好ましい。

【0057】本発明の露光用マスク材料は、ハログン化銀乳剤層と物理現像核層以外に、必要に応じて物理現像核層との間に親水性コロイドからなる中間層を設けてもよく、またこれを最上層、すなわち保護層として設けてもよい。

【0058】本発明に用いられる現像液には、現像主薬、例えばポリヒドロキシンベンゼン類、3-ピラゾリジノン類、アルカリ性物質、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第3磷酸ナトリウム、あるいはアミン化合物、保恒剤、例えば亜硫酸ナトリウム、粘稠剤、例えばカルボキシメチルセロース、カブリ防止剤、例えば臭化カリウム、現像変成剤、例えばポリオキシアルキレン化合物、ハログン化銀溶剤、例えばチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、環状イミド、チオサリチル酸、メソイオン性化合物等等の添加剤等を含ませることができる。現像液のpHは通常10~14、好ましくは12~14である。

#### 【0059】

【実施例】以下、実施例により更に本発明を詳細に説明するが、本発明の趣旨を超えない限り、これらに限定されるものではない。

#### 【0060】実施例1

アルカリ処理ゼラチン中で硫化パラジウム物理現像核液30を調製し、ゼラチンの重量の0.1%に相当するホルマリンを添加し、ソーダ石灰ガラス基材上に、ゼラチン量0.1g/m<sup>2</sup>、硫化パラジウム核量1.0mg/m<sup>2</sup>となるように塗布し、室温で乾燥後、80°Cで30分間加熱した。

【0061】アルカリ処理ゼラチンに化1の染料を4水準量変化して添加して、上記物理現像核層を塗設した面と逆の面に、ガラス基材に対してハログン化銀写真乳剤層の反対側の親水性コロイド層（裏塗り層）として、上記塗液を塗布し乾燥した。

【0062】アルカリ処理ゼラチンを用い、コントロールダブルジェット法で平均粒径0.13μmの塩化銀乳剤を調製した。その後、この乳剤をフロキュレーション法により脱塩した。このハログン化銀乳剤に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハログン化銀1モル当たり10<sup>-3</sup>モル添加し、ハログン化銀1.0gに対してゼラチン1.0gとなるよう最終調整を施し、ハログン化銀塗布量が8g/m<sup>2</sup>となるように、上記の裏塗り層を塗設したガラス基材の物理現像核層を塗設した面に塗布、乾燥し、試料(1)~(4)を作成した。

【0063】試料(1)~(4)に大日本スクリーン製

造株式会社製密着プリンターP-627-FMを用いて下記の2種類の画像を露光量を変化して密着露光し、下記拡散転写用現像液(20℃)に5分間浸し、30℃の温水でハロゲン化銀乳剤層を洗い流し、画像(A)の中心の2本の細線の平均ポジ線幅(線幅A)が40ミクロンになる露光量を適正露光と判断して、評価サンプルを\*

## 拡散転写現像液

水酸化ナトリウム	20g
ハイドロキノン	20g
1-フェニル-3-ピラゾリジノン	2g
無水亜硫酸ナトリウム	80g
モノメチルエタノールアミン	6g
無水チオ硫酸ナトリウム	6g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	5g
脱イオン水で1000mlとした。	
pH(25℃)=12.8	

【0065】試料(1)～(4)から得られた評価サンプルについて、画像(B)の線幅(線幅B)を測定した。結果を表1に示す。

【0066】また、この場合の(露光光源の発光強度)×(該ハロゲン化銀乳剤の分光感度)が最大となる波長※

※を調べたところ、水銀灯光源の発光の極大のある365nmであった。表1に試料(1)～(4)の365nmにおける裏塗り層の吸光度を示す。

【0067】  
【表1】

試料	裏塗り層吸光度	線幅A	線幅B	備考
1	0.00	40ミクロン	再現されない	比較例
2	0.16	40ミクロン	再現されない	比較例
3	0.30	40ミクロン	19ミクロン	本発明
4	0.55	40ミクロン	20ミクロン	本発明

## 【0068】実施例2

ハロゲン化銀乳剤層中に化1の染料を4水準量変化して添加した以外は、実施例1の試料(4)と同一の方法で、試料(5)～(8)を作成した。これらを実施例1と同じ方法で露光、現像し、評価サンプルの再現線幅を測定した。結果を表2に示す。また、(露光光源の発光強度)×(該ハロゲン化銀乳剤の分光感度)が最大となる波長、すなわち365nmにおける乳剤層中の染料の吸光度を表2に示す。

## 【0069】

## 【表2】

試料	乳剤層吸光度	線幅A	線幅B
5	0.01	40ミクロン	25ミクロン
6	0.20	40ミクロン	30ミクロン
7	0.30	40ミクロン	26ミクロン
8	0.55	40ミクロン	17ミクロン

## 【0070】実施例3

ソーダ石灰ガラス基材上に、日産化学工業株式会社製チタニアゾルTA-15を膜厚0.3ミクロンとなるよう塗布し、室温で乾燥後、200℃で30分間加熱し

た。

30 【0071】ポリエチレングリコール・アルキルエーテル水溶液中で硫化パラジウム物理現像核液を調製し、前記のチタニアゾルを塗布したガラス基材上にポリエチレングリコール・アルキルエーテル量が0.1g/m<sup>2</sup>、および硫化パラジウム核量が1mg/m<sup>2</sup>となるように塗布し、乾燥した。

【0072】この物理現像核層を塗設したガラス基材に、試料(4)、および試料(6)と同じ裏塗り層とハロゲン化銀乳剤層を塗設し、それぞれ試料(9)、試料(10)とした。試料(9)～(10)を実施例1と同じ方法で露光、現像し、評価サンプルの再現線幅を測定した。結果を表3に示す。

## 【0073】

## 【表3】

試料	線幅A	線幅B
9	40ミクロン	30ミクロン
10	40ミクロン	35ミクロン

## 【0074】実施例4

50 アルカリ処理ゼラチンに化2の染料を添加して、実施例

1の物理現像核層を塗設した面と逆の面に、ガラス基材に対してハロゲン化銀写真乳剤層の反対側の親水性コロイド層（裏塗り層）として、上記塗液を塗布し乾燥した。

【0075】アルカリ処理ゼラチンを用い、コントローラブルジエット法で平均粒径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ の、臭化銀15モル%、ヨウ化銀0.4モル%の塩ヨウ臭化銀乳剤を調製した。その後、この乳剤をフロキュレーション法により脱塩した。さらにこの乳剤に金・硫黄増感を施し、化3の増感色素をハロゲン化銀1g当たり3mg添加して分光増感した。更にこのハロゲン化銀乳剤に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当たり $10^{-3}$ モル添加した。このようにして調製したハロゲン化銀乳剤を、ハロゲン化銀1.0gに対してゼラチン1.0gとなるよう最終調製を施し、上記の裏塗り層を塗設したガラス基材の物理現像核層を塗設した面に塗布、乾燥し、試料（11）を作成した。

【0076】また、ハロゲン化銀乳剤層中に化2の染料を添加した以外は、試料（11）と同じ方法で、試料\*

試 料	裏塗り層吸光度	乳剤層吸光度	線幅A	線幅B
11	0.55	0.00	40ミクロン	25ミクロン
12	0.55	0.20	40ミクロン	34ミクロン
13	0.55	0.20	40ミクロン	40ミクロン

#### 【0080】実施例5

ハロゲン化銀乳剤粒子の成長工程において、ヘキサクロロイリジウム酸カリウムをハロゲン化銀1モルあたり $3.0 \times 10^{-6}$ モル添加した以外は試料（13）と同じ方法で、試料（14）を作成した。また、ハロゲン化銀乳剤粒子の成長工程において、三塩化ロジウムをハロゲン化銀1モルあたり $4.0 \times 10^{-7}$ モル添加した以外は試料（13）、および試料（14）と同じ方法で、それぞれ試料（15）、（16）を作成した。

【0081】試料（13）～（16）を、ビーム径5ミクロンのYAGレーザー（発光波長 $532\text{ nm}$ ）を光源とする出力機で、露光量を変化して下記画像（C）、および画像（D）を出力し、実施例1と同じ方法で現像し、画像（C）の中心の2本の細線の平均ポジ線幅（線幅A）が20ミクロンになる露光量を適正露光と判断し※40

試 料	裏塗り層吸光度	乳剤層吸光度	線幅C	線幅D
13	0.39	0.13	20ミクロン	12ミクロン
14	0.39	0.13	20ミクロン	16ミクロン
15	0.39	0.13	20ミクロン	17ミクロン
16	0.39	0.13	20ミクロン	20ミクロン

#### 【0085】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、ガラス基材上に非常に簡単な方法で微細な画像を良好に

\*（12）を作成した。さらに、実施例3の酸化チタン層および物理現像核層上にハロゲン化銀乳剤を塗設した以外は、試料（12）と同一の方法で、試料（13）を作成した。

【0077】試料（11）～（13）を、ビーム径30ミクロンの発光ダイオード（発光波長 $450\text{ nm}$ ）を光源とする出力機で、露光量を変化して画像（A）、および画像（B）を出力し、実施例1と同じ方法で現像し、評価サンプルの再現線幅を測定した。結果を表4に示す。

【0078】上記の露光光源を用いた場合、（露光光源の発光強度）×（該ハロゲン化銀乳剤の分光感度）が最大となる波長は、 $450\text{ nm}$ である。表4に試料（11）～（13）の $450\text{ nm}$ における裏塗り層の吸光度、およびハロゲン化銀乳剤層中の染料の吸光度を示す。

#### 【0079】

##### 【表4】

※て、評価サンプルを得た。

画像（C） 20ミクロンのラインアンドスペース10本

画像（D） 20ミクロンのポジライン1本

30 【0082】試料（13）～（15）から得られた評価サンプルについて、画像（D）の線幅（線幅D）を測定した。結果を表1に示す。

【0083】上記の露光光源を用いた場合、（露光光源の発光強度）×（該ハロゲン化銀乳剤の分光感度）が最大となる波長は、 $532\text{ nm}$ である。表4に試料（13）～（16）の $532\text{ nm}$ における裏塗り層の吸光度、およびハロゲン化銀乳剤層中の染料の吸光度を示す。

#### 【0084】

##### 【表5】

再現できる露光用マスクを与える露光用マスク材料を得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 根子 敏彦  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

F ターム(参考) 2H095 BC04 BC24